



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 13 614 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 03 C 7/42**

⑲ Aktenzeichen: 100 13 614.1  
⑳ Anmeldetag: 18. 3. 2000  
㉑ Offenlegungstag: 25. 10. 2001

**DE 100 13 614 A 1**

⑦① Anmelder:  
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Tappe, Gustav, 51377 Leverkusen, DE; Körner,  
Wolfgang, 51373 Leverkusen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Bleichfixierbadkonzentrat

⑤⑦ Ein einteiliges fotografisches Bleichfixierbadkonzentrat, enthaltend ein Thiosulfat und ein Sulfit, Disulfit oder eine Sulfinsäure lässt sich herstellen, indem ein Fe(II)-komplexsalz als Vorläufer für das Oxidationsmittel eingesetzt wird und das Konzentrat im Wesentlichen frei von Fe(III)-salzen und -komplexsalzen ist.

**DE 100 13 614 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft ein einteiliges Bleichfixierbadkonzentrat (BX-Konzentrat), mit dem Bleichfixierbäder angesetzt bzw. regeneriert werden können.

[0002] BX-Bäder werden im farbfotografischen Verarbeitungsprozess eingesetzt, um das durch die Entwicklung entstandene metallische Silber zu einer löslichen Form zu oxidieren (Bleichung) und in dieser Form zusammen mit nicht entwickeltem Silberhalogenid durch Komplexbildung aus dem Material zu lösen (Fixierung). BX-Bäder enthalten für diese Aufgaben eine Reihe notwendiger Chemikalien, nämlich ein Eisen (III)-komplexsalz als Oxidationsmittel, ein Thiosulfat als Fixiermittel und ein Sulfit, Disulfit oder eine Sulfinsäure als Stabilisator für das Thiosulfat, die sich gegenseitig beeinflussen, so dass sie nicht längere Zeit in der gleichen Lösung gehalten werden können. Zum Beispiel oxidiert das Eisen(III)-komplexsalz das Sulfit, Disulfit oder die Sulfinsäure. Dadurch entfällt die Stabilisierung des Thiosulfates, das sich dann zersetzt.

[0003] Aus diesem Grund werden BX-Bäder zwei- oder dreiteilig konfektioniert, wobei die Teile erst unmittelbar vor dem Gebrauch vereinigt werden. Ebenso werden Konzentrate, die zum Regenerieren, d. h. zum Nachdosieren verbrauchter Chemikalien benötigt werden, zwei- oder dreiteilig konfektioniert.

[0004] Die mehrteilige Konfektionierung der Bestandteile einer BX-Tankfüllung oder eines BX-Regenerators ist nachteilig, weil sie einerseits aufwendig und unökonomisch ist, andererseits aber auch immer wieder zu Dosierungsfehlern führt.

[0005] Es besteht daher ein großer Bedarf, die Chemikalien für BX-Bäder einteilig zu konfektionieren und insbesondere ein einteiliges BX-Konzentrat bereitzustellen, das in einfachster Weise durch Verdünnen mit Wasser zum gebrauchsfertigen BX-Bad umgesetzt oder ebenso einfach zum Regenerieren eines BX-Bad eingesetzt wird.

[0006] Es wurde nun überraschend gefunden, dass diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, dass man als Eisenspender ein Komplexsalz des zweiwertigen Eisens einsetzt und beim Ansetzen der BX-Tankfüllung einen Starter hinzugebt, der die Autoxidation des Fe(II)-komplexsalzes zum Fe(III)-komplexsalz in Gang setzt.

[0007] Fe(II)-komplexsalze, die sich für fotografische Bleich- und Bleichfixierbäder eignen, sind aus einer Vielzahl von Dokumenten bekannt (z. B. EP 329 088, 584 665, 507 126, 556 782, 532 003, 750 226, 657 777, 599 620, 588 289 723 144, 851 287, 840 168, 871 065, 567 126, 726 203 und US 5 670 305).

[0008] Die Komplexbildner sind auch für die Fe(II)-komplexsalze geeignet.

[0009] Bevorzugte Komplexbildner für Fe(II) sind: Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA),  $\beta$ -Alanindiessigsäure (ADA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Methyliminodiessigsäure (MIDA), Ethylendiaminmonosuccinat (EDMS), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Ethylendiamindisuccinat (EDDS), speziell (S,S)-EDDS, Iminobornsteinsäure, Imminobornsteinsäurepropionsäure, 2-Hydroxypropyliminodiessigsäure.

[0010] Es sind auch Gemische von Komplexbildnern einsetzbar.

[0011] Als Sulfit eignen sich z. B. Ammoniumsulfid, Ammoniumhydrogensulfid, Natriumsulfid, Natriumdisulfid, Natriumhydrogensulfid, Kaliumsulfid, Kaliumdisulfid, Kaliumhydrogensulfid. Als Sulfinsäuren eignen sich z. B. Hydroxymethansulfinsäure, Formamidinsulfinsäure, Benzolsulfinsäure, p-Toluolsulfinsäure, Methansulfinsäure, o-Amidosulfinsäure.

[0012] Weitere Bestandteile können z. B. Aminopolycarbonsäure, Rehalogenierungsmittel, z. B. Ammoniumbromid, Säuren und Laugen zur pH-Einstellung, Bleichbeschleuniger, Weißkuppler und Puffersubstanzen sein (s. Research Disclosure 37 038, Februar 1995, Seiten 107 bis 109).

[0013] Der pH-Wert beträgt insbesondere 4 bis 9.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

#### Vergleich (zweiteiliges BX-Konzentrat)

##### Teil 1

Ammoniumthiosulfatlösung, 58,5 Gew.-%: 500 ml  
Natriumdisulfid: 100 g  
mit Ammoniak oder Essigsäure auf pH 5,4 einstellen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.

##### Teil 2

$\text{NH}_4\text{FeEDTA}$ -Lösung, 48,5 Gew.-% 450 ml  
mit Essigsäure auf pH 6 einstellen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.  
[0014] Im Teil 1 tritt nach Lagerung ein minimaler Sulfitverlust ein. (Tabelle 1)

##### Beispiel 2

#### Vergleich (einteiliges BX-Konzentrat)

Ammoniumthiosulfatlösung, 58,5 Gew.-% 250 ml  
Natriumdisulfid 50 g  
 $\text{NH}_4\text{Fe(III)EDTA}$ -Lösung, 48,5 Gew.-% 225 ml  
mit Ammoniak oder Essigsäure auf pH 5,8 einstellen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.

[0015] Bei Lagerung tritt ein starker Sulfitverlust ein. (Tabelle 1)

### Beispiel 3

Erfindungsgemäß (einteiliges BX-Konzentrat)

Ammoniumthiosulfatlösung, 58,5 Gew.-% 250 ml

Natriumdisulfit 50 g

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(II)EDTA-Lösung, 48,5 Gew.-% 225 ml

mit Ammoniak oder Essigsäure auf pH 5,8 einstellen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.

[0016] Bei Lagerung tritt ein minimaler Sulfitverlust ein. (Tabelle 1)

Tabelle 1

Sulfitbeständigkeit nach 1 Woche Lagerung bei 60°C

Beispiel	Natriumsulfit [g/l] vor Lagerung	Natriumsulfit [g/l] nach Lagerung
1 (Vergleich)	132	128
2 (Vergleich)	66	4
3 (Erfindungsgemäß)	66	63

[0017] Die Autoxidation im Regenerator findet während des Ansatzes, während der Stehzeit im Regenerator, beim Einlaufen des Regenerators in den Tank und durch die Umpumpung im Tank statt. Gegebenenfalls kann der Regenerator auch vor dem Einsatz z. B. mit Luft, Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder Peroxid freisetzen Substanzen aufoxidiert werden.

[0018] Als Starter eignen sich Wasserstoffperoxid und Peroxid freisetzen Substanzen, Peroxodisulfate, Perborate, Perchlorate, Perbromate, Periodate und Peroxocarbonate.

[0019] Der Starter wird, bezogen auf Fe(II), in äquimolarer Menge eingesetzt.

[0020] Das BX-Konzentrat gemäß der Erfindung kann ohne Nachteile anstelle eines herkömmlichen, zweiteiligen BX-Konzentrates eingesetzt werden, beispielsweise im Standard-AP 94-Prozess zum Bleichfixieren von belichtetem und entwickeltem Colorpapier auf der Basis chloridreicher Silberhalogenidemulsionen.

[0021] Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße BX-Konzentrat für kurze Verarbeitungszeiten (CD- und BX-Zeiten von 12 bis 35 s) und einen Farentwickler (CD), der Disulfoethylhydroxylamin (HADS) als Oxidationsschutzmittel enthält.

### Patentansprüche

1. Einteiliges fotografisches Bleichfixierbadkonzentrat enthaltend ein Thiosulfat und ein Sulfit, Disulfit oder eine Sulfinsäure, **dadurch gekennzeichnet**, dass er ein Fe(II)-komplexsalz enthält und im wesentlichen frei von Fe(III)-salzen und -komplexsalzen ist.

2. Einteiliges Bleichfixierbadkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sein Gehalt an Thiosulfat 0,5 bis 25 mol/l, sein Gehalt an Sulfit 0,2 bis 2 mol/l und sein Gehalt an Fe(II)-Komplexsalz 0,1 bis 1 mol/l beträgt.

3. Einteiliges Bleichfixierbadkonzentrat nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sein pH-Wert 4 bis 9 beträgt.

4. Einteiliges Bleichfixierbadkonzentrat nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sein pH-Wert 5 bis 6,5 beträgt.

- Leerseite -